



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83810248.1

⑭ Anmeldetag: 08.06.83

⑮ Int. Cl.³: **C 07 D 401/12, C 07 D 409/12,**
C 07 D 403/12, C 07 D 407/12,
A 01 N 47/36

⑯ Priorität: 14.06.82 CH 3671/82

⑰ Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
 CH-4002 Basel (CH)

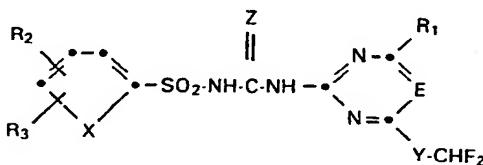
⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.12.83
 Patentblatt 83/52

⑳ Erfinder: Böhner, Beat, Dr., Hügelweg 3,
 CH-4102 Binningen (CH)
 Erfinder: Föry, Werner, Dr., Benkenstrasse 65,
 CH-4054 Basel (CH)
 Erfinder: Gass, Karl, Blumenrain 4, CH-4312 Magden
 (CH)
 Erfinder: Meyer, Willy, Talweg 49, CH-4125 Riehen (CH)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
 SE

㉒ N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe.

㉓ N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und triazinylharnstoffe der allgemeinen Formel



thio, Halogen, Amino oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Halogen, Nitro, C₁-C₃-Alkoxy, Aminosulfonyl, Alkylsulfonyl, deriviertes Acyl oder Carboxyl,

R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl,

R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, -CO-C₁-C₄-Alkoxy, Aminocarbonyl oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Halogenatome substituiertes -CO-C₁-C₄-Alkyl und

R₅ Wasserstoff, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, -SO_n-C₁-C₃-Alkyl, -CO-C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₃-Alkoxy, worin n für eine Zahl von Null bis zwei steht.

und die Salze dieser Verbindungen mit Aminen, Alkali- oder Erdalkalimetallbasen oder mit quaternären Ammoniumbasen haben gute pre- und postemergent-selektive herbizide und wuchsregulierende Eigenschaften.

In dieser Formel bedeuten

X Sauerstoff, Schwefel, -N- oder -C = N-,

R₄ R₅

Y Sauerstoff oder Schwefel,

Z Sauerstoff oder Schwefel,

E Stickstoff oder -CH =,

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-

A2

EP 0 097 122

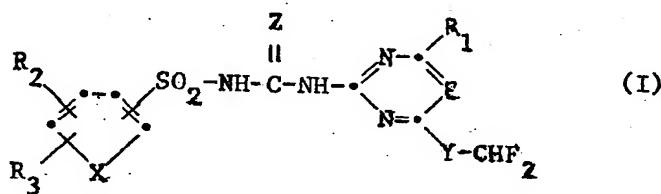
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-13962 / =

N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame und pflanzenwuchsregulierende N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie als Wirkstoffe enthaltende Mittel, sowie deren Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem selektiv in Nutzpflanzenkulturen oder zum Regulieren und Hemmen des Pflanzenwachstums.

Die erfindungsgemässen N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe entsprechen der allgemeinen Formel I



worin

X Sauerstoff, Schwefel, -N- oder -C=N-,

$$\begin{array}{c} | & | \\ R_4 & R_5 \end{array}$$

Y Sauerstoff oder Schwefel,

Z Sauerstoff oder Schwefel,

E Stickstoff oder -CH=,

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, C₁-C₄-Alkylthio, -NR₆R₇ oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Halogen, Nitro, C₁-C₃-Alkoxy, -C-R₈, -SO₂-NR₆R₇, -SO_n-C₁-C₃-Alkyl oder -CO-R₉

$$\begin{array}{c} || \\ W \end{array}$$

- 2 -

R_3 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl,
 R_4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy, $-CO-NR_6R_7$ oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Halogenatome substituiertes $-CO-C_1-C_4$ -Alkyl,
 R_5 Wasserstoff, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, $-SO_n-C_1-C_3$ -Alkyl, $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy oder C_1-C_3 -Alkoxy,
 R_6 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder Aethoxy,
 R_7 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder C_3-C_6 -Alkenyl oder
 R_6 und R_7 zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden, Heterocyclus,
 R_8 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_4-C_7 -Cycloalkylalkyl oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,
 R_9 C_1-C_6 -Alkoxy, C_3-C_6 -Alkenyloxy, C_3-C_6 -Alkinyloxy, C_2-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Cyanoalkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, C_3-C_6 -Alkenylthio, C_3-C_6 -Alkinylthio, C_5-C_6 -Cycloalkoxy, C_4-C_7 -Cycloalkylalkoxy, $-NR_6R_7$ - oder Alkoxyalkoxy mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen,
 W Sauerstoff oder $=N-O-R_{10}$, worin R_{10} für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder C_3-C_6 -Alkenyl steht, und
 n eine Zahl von Null bis zwei bedeuten, sowie die Salze dieser Verbindungen.

Harnstoffverbindungen, Triazinverbindungen und Pyrimidinverbindungen mit herbizider Wirkung sind allgemein bekannt. Kürzlich wurden Arylsulfonyl-heterocycl-harnstoffverbindungen mit herbizider und pflanzenwuchsregulierender Wirkung, beispielsweise in den europäischen Patentpublikationen Nr. 13480, 30142 oder 39239 oder in der DE-OS 2715786 beschrieben.

In den Definitionen ist unter Alkyl geradkettiges oder verzweigtes Alkyl zu verstehen; z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, i-Propyl, die isomeren Butyl-, Pentyl- oder Hexylreste.

Unter Alkoxy ist im allgemeinen zu verstehen: Methoxy, Aethoxy, n-Propyloxy, i-Propyloxy, die vier isomeren Butyloxyreste, n-Amyloxy, i-Amyloxy, 2-Amyloxy oder 3-Amyloxy, insbesondere aber Methoxy, Aethoxy oder i-Propyloxy.

Beispiele für Alkylthio sind Methylthio, Aethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio oder n-Pentylthio insbesondere aber Methylthio und Aethylthio.

Unter Cycloalkyl sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl zu verstehen.

Beispiele für Cycloalkylalkyl sind Cyclopropylmethyl, Cyclopropyläthyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobutylmethyl, Cyclobutyläthyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentyläthyl und Cyclohexylmethyl. Bevorzugt sind Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl und Cyclopropylmethyl.

Bevorzugte Cyanoalkylreste sind im allgemeinen Cyanomethyl, Cyanoäthyl und Cyanopropyl.

Heterocyclen, die von den Resten R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom gebildet werden können sind vorzugsweise Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin oder Thiomorpholin.

Als Alkoxyalkylreste innerhalb oder obigen Definitionen sind bevorzugt: Methoxymethyl, Methoxyäthyl, Aethoxymethyl und Aethoxyäthyl.

- 4 -

Durch Definition des Symbols X werden als Heterocyclen, die über die Sulfongruppe gebunden sind, umfasst: Furan, Thiophen, Pyrrol und Pyridin.

Beispiele für Alkenylreste sind Vinyl, Allyl, Isopropenyl, 1-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Isobutetyl, 2-Isobutetyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl sowie die isomeren Hexenylreste, insbesondere aber Vinyl, Allyl und 4-Pentenyl.

Beispiele für Alkylsulfinyl sind Methylsulfinyl, Aethylsulfinyl, n-Propylsulfinyl und n-Butylsulfinyl, insbesondere aber Methylsulfinyl und Aethylsulfinyl.

Beispiele für Alkylsulfonyl sind Methylsulfonyl, Aethylsulfonyl oder n-Propylsulfonyl, insbesondere aber Methylsulfonyl und Aethylsulfonyl.

Unter Halogen in den Definitionen sowie als Teil in Halogenalkoxy Halogenalkyl oder Halogenalkylthio sind Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise jedoch Fluor und Chlor zu verstehen.

Alkinylresten in den Definitionen der obigen Symbole entsprechen in der Regel Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl sowie isomere Pentinylreste, vorzugsweise ist der Alkinylrest jedoch durch Propargyl oder 2- oder 3-Butinyl verkörpert.

Die Erfindung umfasst ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können.

Unter Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Beispiele für zur Salzbildung geeigneter Amine sind primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische und aromatische Amine wie Methylamin, Aethylamin, Propylamin, i-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, Dimethylamin, Diäthylamin, Diäthanolamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin und i-Chinolin, insbesondere aber Aethyl-, Propyl-, Diäthyl- oder Triäthylamin, vor allem aber iso-Propylamin und Diäthanolamin.

Beispiele für quaternäre Ammoniumbasen sind im allgemeinen die Kationen von Halogenammoniumsalzen, z.B. das Tetramethylammoniumkation, das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triäthylbenzylammoniumkation, das Tetraäthylammoniumkation, das Trimethyläthylammoniumkation, aber auch das Ammoniumkation.

Von den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sind die Verbindungen bevorzugt, in denen entweder

- a) Z Sauerstoff oder
- b) Y Sauerstoff oder
- c) X Schwefel, $-\text{NR}_4^-$ oder $-\text{CR}_5=\text{N}-$ oder
- d) E die Methinbrücke $-\text{CH}=$ oder
- e) R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl oder
- f) R_3 Wasserstoff bedeuten oder
- g) der Rest R_2 in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe steht.

Unter den Verbindungen der Untergruppe g) geniessen diejenigen eine weitere Bevorzugung, in denen R_2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, NO_2 , C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, $-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ oder $-\text{CO}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy steht.

- 6 -

Eine weitere bevorzugte Untergruppe bilden die Verbindungen der Formel I, in denen Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R₁ Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Aethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R₂ sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, Acetyl, NO₂, -SO₂-CH₃, -COOCH₂-CH=CH₂, -COOCH₂-CH₂-OCH₃, -COOCH₂-C=CH, -SO₂-N(CH₃)₂ oder -CO-C₁-C₄-Alkoxy steht und R₃ Wasserstoff bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte Untergruppen von Wirkstoffen der Formel I bilden diejenigen Verbindungen, in denen X für ein Schwefelatom steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R₁ Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R₂ sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, Acetyl, -SO₂-CH₃, NO₂, -COOCH₂-CH=CH₂, -COOCH₂-CH₂-OCH₃, -COOCH₂-C=CH, -SO₂-N(CH₃)₂ oder -CO-C₁-C₄-Alkoxy steht und R₃ Wasserstoff bedeutet; diejenigen, in denen X für -NR₄- steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R₁ Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R₂ sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, Acetyl, NO₂, -SO₂-CH₃, -COOCH₂-CH=CH₂, COOCH₂CH₂OCH₃, -COOCH₂-C=CH, -SO₂-N(CH₃)₂ oder -CO-C₁-C₄-Alkoxy steht und R₃ Wasserstoff bedeutet und diejenigen, in denen X für -CR₅=N- steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R₁ Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R₂ sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, NO₂, C₁-C₃-Alkoxy, Acetyl, -SO₂-CH₃, -COOCH₂-CH=CH₂, -COOCH₂-CH₂-OCH₃, -COOCH₂-C=CH, -SO₂-N(CH₃)₂ oder -CO-C₁-C₄-Alkoxy steht und R₃ Wasserstoff bedeutet.

Als bevorzugte Einzelverbindungen sind zu nennen:

N-(2-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff,

- 7 -

N-(4-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff,

N-(4-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff,

N-(2-Chlor-3-pyridylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff,

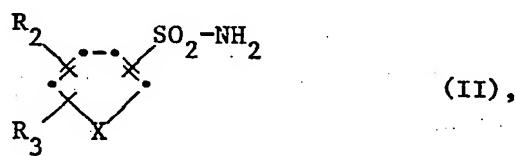
N-(2-Pyridinylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff,

N-(2-Pyrrolylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff und

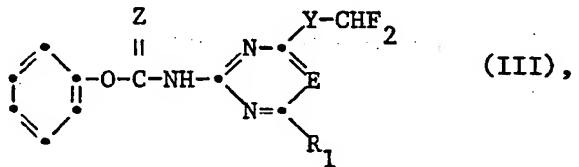
N-(3-Pyrrolylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt in einem inerten, organischen Lösungsmittel.

Nach einem ersten Verfahren werden die Verbindungen der Formel I erhalten, indem man ein Heterocyclosulfonamid der Formel II



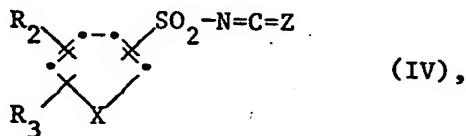
worin X, R₂ und R₃ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -triazinylcarbamat der Formel III



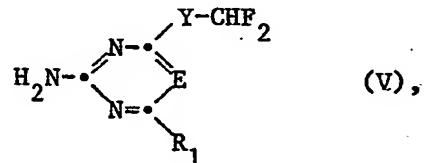
worin E, R₁, Y und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

- 8 -

Nach einem zweiten Verfahren gelangt man zu Verbindungen der Formel I, indem man ein Heterocyclosulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV

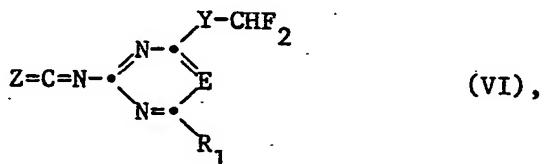


worin R_2 , R_3 , X und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Aminopyrimidin oder -triazin der Formel V



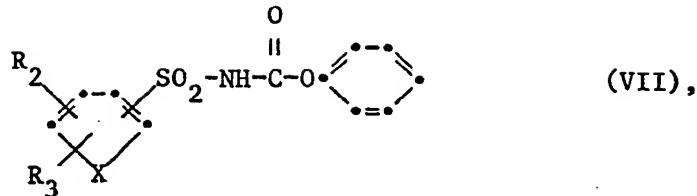
worin E, R_1 und Y die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

Nach einem weiteren Verfahren werden die Verbindungen der Formel I hergestellt, indem man ein Heterocyclosulfonamid der oben angegebenen Formel II gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel VI



worin E, R_1 , Y und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

Schliesslich kann man die Verbindungen der Formel I auch erhalten, indem man ein N-Heterocyclosulfonylcarbamat der Formel VII



worin R_2 , R_3 und X die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, mit einem Aminopyrimidin oder -triazin der oben angegebenen Formel V umgesetzt.

Die erhaltenen Harnstoffe der Formel I können gewünschtenfalls mittels Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden oder quaternären Ammoniumbasen in Additionssalze übergeführt werden. Dieses geschieht beispielsweise durch Umsetzen mit der äquimolaren Menge Base und Verdampfen des Lösungsmittels.

Diese Umsetzungen zu Verbindungen der Formel I werden vorteilhafterweise in aprotischen, inerten, organischen Lösungsmitteln vorgenommen wie Methylenechlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dioxan, Toluol.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen -20° und $+120^\circ\text{C}$. Die Umsetzungen verlaufen im allgemeinen leicht exotherm und können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zwecks Abkürzung der Reaktionszeit oder auch zum Einleiten der Umsetzung wird zweckdienlich für kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches aufgewärmt. Die Reaktionszeiten können ebenfalls durch Zugabe einiger Tropfen Base oder Isocyanat als Reaktionskatalysator verkürzt werden.

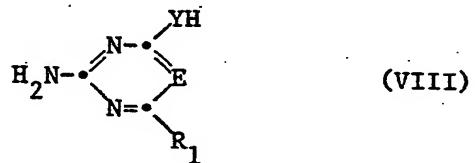
Als Basen können sowohl organische Basen wie Amine, wie Triäthylamin, Chinuclidin, Pyridin etc. als auch anorganische Basen wie Hydride wie Natrium- oder Calciumhydrid, Hydroxide wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat oder Hydrogencarbonate wie Kalium- und Natriumhydrogencarbonat verwendet werden.

Die Endprodukte können durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des festen Rückstandes in Lösungsmitteln in denen sie sich nicht gut lösen, wie Aether, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen gereinigt werden.

Die Wirkstoffe der Formel I sind stabile Verbindungen. Ihre Handhabung bedarf keine vorsorglicher Massnahmen.

Die Zwischenprodukte der Formeln II, IV und VII sind bekannt oder können analog zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Verbindungen der Formel V werden gemäss der europäischen Patentanmeldung Nr. 70 804 erhalten, indem man ein Aminopyrimidin oder -triazin der Formel VIII



worin R_1 , Y und E die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit Difluor-chlormethan oder Difluor-brommethan umsetzt.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel V wird mit Vorteil in einem inerten polaren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ausgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind Aether wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Aethylenglykoldimethyläther, Diäthylenglykoldimethyläther; Alkohole wie Methanol, Aethanol; Ketone wie Aceton, Aethylmethylketon; Dimethylformamid; Acetonitril oder Dimethylsulfoxid. Als Basen sind in besonderer Weise geeignet; Natrium- und Calciumhydrid, Kalium- und Natriumhydroxid, Kalium- und Natriumcarbonat. In geeigneten Fällen kann die Base als wässrige Lösung zugesetzt werden.

Die Ausgangsmaterialien der Formel VIII sind bekannt oder werden analog zu bekannten Verfahren erhalten.

Die ebenfalls Zwischenprodukte der Formeln III und VI werden analog zu bekannten Verfahren aus den Zwischenprodukten der Formel V hergestellt.

Bei geringeren Aufwandmengen zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch gute selektiv-wuchshemmende und selektiv-herbizide Eigenschaften aus, die sie ausgezeichnet zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Mais und Reis, befähigen. Es werden dabei teilweise auch Unkräuter geschädigt, welchen bisher nur mit Totalherbiziden beizukommen war.

Die Wirkungsart dieser Wirkstoffe ist unüblich. Viele sind translozierbar, d.h. sie werden von der Pflanze aufgenommen und an andere Stellen transportiert, wo sie dann zur Wirkung kommen. So gelingt es beispielsweise, durch Oberflächenbehandlung perennierende Unkräuter bis in die Wurzeln zu schädigen. Die neuen Verbindungen der Formel I wirken bereits bei - im Vergleich zu anderen Herbiziden und Wuchsregulatoren - sehr geringen Aufwandmengen.

Die Verbindungen der Formel I haben außerdem starke pflanzenwuchsregulierende, insbesondere pflanzenwuchshemmende, Eigenschaften. Es werden sowohl Monokotyledonen als auch Dikotyledonen in ihrem Wachstum beeinträchtigt.

So können z.B. die in der Landwirtschaft in tropischen Gegenden häufig als "cover crops" (Bodenbedecker) angepflanzten Leguminosen durch die Verbindungen der Formel I in ihrem Wachstum selektiv gehemmt werden, so dass zwar die Bodenerosion zwischen den Kulturpflanzen verhindert wird, die "cover crops" jedoch nicht zur Konkurrenz für die Kultur werden können.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums erlaubt bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung der Kultur, so dass ein Mehrertrag, bezogen auf die Bodenfläche, erzielt werden kann.

Ein weiterer Mechanismus der Ertragssteigerung mit Wachstums-hemmern beruht darauf, dass die Nährstoffe in stärkerem Masse der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen, während das vegetative Wachstum eingeschränkt wird.

Weiter eignen sich die Verbindungen der Formel I um das Keimen von eingelagerten Kartoffeln zu verhindern. Bei Kartoffeln entwickeln sich bei der Einlagerung über den Winter häufig Keime, die Schrumpfen, Gewichtsverlust und Faulen zur Folge haben.

Bei grösseren Aufwandmengen werden alle getesteten Pflanzen in ihrer Entwicklung so geschädigt, dass sie absterben.

Die Erfindung betrifft auch herbizide unf pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche einen neuen Wirkstoff der Formel I enthalten, sowie Verfahren zur pre- und post-emergenten Unkrautbekämpfung und zur Hemmung des Pflanzenwuchses von monokotylen und dikotylen Pflanzen, insbesondere Gräsern, tropischen Bodenbedeckern und Tabakgeiztrieben.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise als Mittel zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dicetylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder Äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorganulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netz-eigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu

verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren ($C_{10}-C_{22}$), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-taurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfinsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfinsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierte Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfinsäure, der Dibutynaphthalinsulfinsäure oder eines Naphthalinsulfinsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nicht ionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanole, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyl-

trimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979.
Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents".
Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95 %, insbesondere 0,1 bis 80 %, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 % eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate

Aktiver Wirkstoff: 1 bis 20%, bevorzugt 5 bis 10%
oberflächenaktives Mittel: 5 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%
flüssiges Trägermittel: 50 bis 94%, vorzugsweise 70 bis 85%.

Stäube

Aktiver Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
festes Trägermittel: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%.

Suspension-Konzentrate

Aktiver Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser: 94 bis 25%, vorzugsweise 90 bis 30%
oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%.

Benetzbare Pulver

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
oberflächenaktives Mittel 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
festes Trägermittel: 5 bis 95%, vorzugsweise 15 bis 90%.

Granulate

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
festes Trägermittel: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001 % an Wirkstoff verdünnt werden. Die Aufwandmengen betragen in der Regel 0,01 bis 10 kg AS/ha, vorzugsweise 0,025 bis 5 kg AS/ha.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1:N-(2-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff.

Zur Lösung von 4,4 g 2-Amino-4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin in 80 ml absolutem Tetrahydrofuran lässt man unter Rühren eine Lösung von 6,2 g 2-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonylisocyanat in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran zutropfen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches erhöht sich dabei von 20°C auf 26°C. Nach weiterem Rühren für eine Stunde, wird das Reaktionsgemisch filtriert und eingedampft. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Aethylacetat erhält man 5,3 g (50%) N-(2-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff. Smp. 178-179°C (Verbindung Nr. 2.1).

Beispiel 2:N-(2-Chlor-3-pyridinylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff.

Einem Gemisch von 0,652 g 2-Chlor-3-pyridinylsulfonamid, 0,55 ml 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in 10 ml absolutem Dioxan setzt man bei 25°C 1,0 g N-(4-Difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-phenylcarbamat zu. Die Reaktionsmischung wird für weitere 1,5 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt und anschliessend eingedampft. Der Rückstand wird mit Eiswasser versetzt und mit 1,86 ml 2N Salzsäure neutralisiert. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 1,2 g (90%) N-(2-Chlor-3-pyridinylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 161-162°C (Verbindung Nr. 1.15).

Beispiel 3:N-(2-Pyridinylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff.

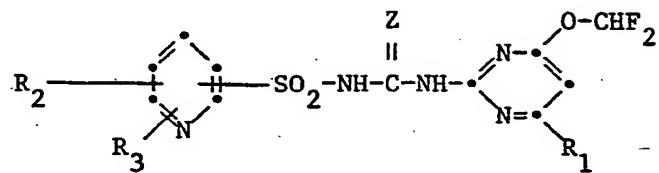
Eine Lösung von 0,52 g 2-Pyridinylsulfonamid und 0,55 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in 10 ml absolutem Dioxan wird mit 1,0 g N-(4-Difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-phenylcarbamat versetzt und für 6 Stunden bei 20-25°C gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser aufgenommen und mit 2N Salzsäure angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus einem Aceton/Aether-Gemisch umkristallisiert. Man erhält so 0,5 g (42,4 %) N-(2-Pyridinylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 150-151°C (Verbindung Nr. 1.1)

Beispiel 4:N-Pyrrolylsulfonyl-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff.

Eine Lösung von 7,0 g 2-Amino-4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei 0-5°C tropfenweise mit 5,7 g Chlorsulfonylisocyanat versetzt. Nachdem entstandene gelbliche Lösung für 10 Minuten bei 0°C gerührt worden ist, werden 5,6 ml Pyrrol zugesetzt und das Reaktionsgemisch wird für 17 Stunden bei 20-25°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit einem Gemisch von 25 ml Methanol, 50 ml Wasser und 3,2 g Natriumhydroxid aufgenommen, für 10 Minuten kräftig geschüttelt, zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid gewaschen und mit Eisessig angesäuert. Danach wird die saure wässrige Lösung mit Aethylacetat extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Dabei erhält man in 20%iger Ausbeute ein 1:1-Gemisch von zwei isomeren Produkten. Dieses Isomerengemisch wird mit Petroläther/Aethylacetat-Gemisch (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhält so N-(2-Pyrrolylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 189°C (Verbindung Nr. 4.1) und N-(3-Pyrrolylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 173-174°C (Verbindung Nr. 4.8).

In analoger Weise werden die in den folgenden Tabellen 1 bis 4 aufgelisteten Verbindungen der Formel I erhalten.

Tabelle 1:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₃	Z	Smp. [°C]
1.1	CH ₃	H	2	H	0	150-151
1.2	OCH ₃	H	2	H	0	
1.3	Cl	H	2	H	0	
1.4	-N(CH ₃) ₂	H	2	H	0	
1.5	C ₂ H ₅	H	2	H	0	
1.6	CF ₃	H	2	H	0	
1.7	-OCHF ₂	H	2	H	0	
1.8	CH ₃	H	3	H	0	
1.9	OCH ₃	H	3	H	0	
1.10	Cl	H	3	H	0	
1.11	-N(CH ₃) ₂	H	3	H	0	
1.12	C ₂ H ₅	H	3	H	0	
1.13	CF ₃	H	3	H	0	
1.14	-OCHF ₂	H	3	H	0	
1.15	CH ₃	2-Cl	3	H	0	161-162
1.16	OCH ₃	2-Cl	3	H	0	
1.17	Cl	2-Cl	3	H	0	
1.18	-N(CH ₃) ₂	2-Cl	3	H	0	
1.19	C ₂ H ₅	2-Cl	3	H	0	
1.20	CF ₃	2-Cl	3	H	0	

0097122

- 21 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₃	Z	Smp. [°C]
1.21	-OCHF ₂	2-Cl	3	H	0	
1.22	CH ₃	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.23	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.24	Cl	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.25	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.26	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.27	CF ₃	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.28	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	H	0	
1.29	CH ₃	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	184 (Zers.)
1.30	OCH ₃	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	
1.31	Cl	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	
1.32	-N(CH ₃) ₂	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	
1.33	C ₂ H ₅	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	
1.34	CF ₃	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	
1.35	-OCHF ₂	2-SO ₂ -CH ₃	3	H	0	
1.36	CH ₃	2-F	3	H	0	
1.37	OCH ₃	2-F	3	H	0	
1.38	Cl	2-F	3	H	0	
1.39	-N(CH ₃) ₂	2-F	3	H	0	
1.40	C ₂ H ₅	2-F	3	H	0	
1.41	CF ₃	2-F	3	H	0	
1.42	-OCHF ₂	2-F	3	H	0	
1.43	CH ₃	3-Cl	3	H	0	
1.44	OCH ₃	3-Cl	2	H	0	
1.45	Cl	3-Cl	2	H	0	
1.46	-N(CH ₃) ₂	3-Cl	2	H	0	
1.47	C ₂ H ₅	3-Cl	2	H	0	
1.48	CF ₃	3-Cl	2	H	0	

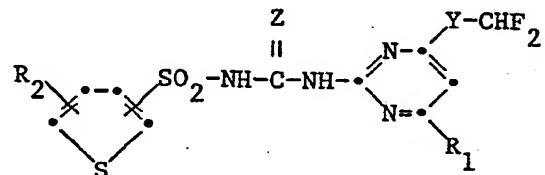
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₃	Z	Smp. [°C]
1.49	-OCHF ₂	3-Cl	2	H	0	
1.50	CH ₃	3-OCH ₃	2	H	0	161 (Zers.)
1.51	OCH ₃	3-OCH ₃	2	H	0	
1.52	Cl	3-OCH ₃	2	H	0	
1.53	-N(CH ₃) ₂	3-OCH ₃	2	H	0	
1.54	C ₂ H ₅	3-OCH ₃	2	H	0	
1.55	CF ₃	3-OCH ₃	2	H	0	
1.56	-OCHF ₂	3-OCH ₃	2	H	0	
1.57	CH ₃	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.58	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.59	Cl	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.60	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.61	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.62	CF ₃	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.63	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	H	S	
1.64	CH ₃	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.65	OCH ₃	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.66	Cl	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.67	-N(CH ₃) ₂	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.68	C ₂ H ₅	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.69	CF ₃	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.70	-OCHF ₂	3-COOCH ₃	2	H	S	
1.71	CH ₃	6-F	2	H	0	
1.72	OCH ₃	6-F	2	H	0	
1.73	Cl	6-F	2	H	0	
1.74	-N(CH ₃) ₂	6-F	2	H	0	
1.75	C ₂ H ₅	6-F	2	H	0	
1.76	CF ₃	6-F	2	H	0	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₃	Z	Smp. [°C]
1.77	-OCHF ₂	6-F	2	H	0	
1.78	CH ₃	6-OCH ₃	2	H	0	
1.79	OCH ₃	6-OCH ₃	2	H	0	
1.80	Cl	6-OCH ₃	2	H	0	
1.81	-N(CH ₃) ₂	6-OCH ₃	2	H	0	
1.82	C ₂ H ₅	6-OCH ₃	2	H	0	
1.83	CF ₃	6-OCH ₃	2	H	0	
1.84	-OCHF ₂	6-OCH ₃	2	H	0	
1.85	CH ₃	4-Cl	3	H	0	126-128
1.86	CH ₃	2-OCH ₃	3	H	0	148-150
1.87	CH ₃	2-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	3	H	0	138-140
1.88	OCH ₃	2-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	3	H	0	
1.89	CH ₃	4-COOCH ₂ H ₅	3	H	0	
1.90	OCH ₃	4-COOCH ₂ H ₅	3	H	0	

Tabelle 2:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.1	CH ₃	2-COOCH ₃	3	0	0	178-179
2.2	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	0	0	171-174
2.3	Cl	2-COOCH ₃	3	0	0	119-120
2.4	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	0	0	232
2.5	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	0	0	
2.6	CF ₃	2-COOCH ₃	3	0	0	
2.7	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	0	0	198-200
2.8	CH ₃	4-COOCH ₃	3	0	0	159-161
2.9	OCH ₃	4-COOCH ₃	3	0	0	161-162
2.10	Cl	4-COOCH ₃	3	0	0	

- 24 -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.11	-N(CH ₃) ₂	4-COOCH ₃	3	0	0	225-227
2.12	C ₂ H ₅	4-COOCH ₃	3	0	0	
2.13	CF ₃	4-COOCH ₃	3	0	0	
2.14	-OCHF ₂	4-COOCH ₃	3	0	0	178-179
2.15	CH ₃	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	186-189
2.16	OCH ₃	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.17	Cl	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.18	-N(CH ₃) ₂	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.19	OC ₂ H ₅	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.20	CF ₃	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.21	-OCHF ₂	2-CO-OCH(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.22	CH ₃	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.23	OCH ₃	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.24	Cl	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.25	-N(CH ₃) ₂	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.26	C ₂ H ₅	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.27	CF ₃	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.28	-OCHF ₂	2-CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.29	CH ₃	5-Cl	2	0	0	
2.30	OCH ₃	5-Cl	2	0	0	
2.31	Cl	5-Cl	2	0	0	
2.32	-N(CH ₃) ₂	5-Cl	2	0	0	
2.33	C ₂ H ₅	5-Cl	2	0	0	
2.34	CF ₃	5-Cl	2	0	0	
2.35	-OCHF ₂	5-Cl	2	0	0	
2.36	CH ₃	H	2	0	0	
2.37	OCH ₃	H	2	0	0	
2.38	Cl	H	2	0	0	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.39	-N(CH ₃) ₂	H	2	0	0	
2.40	C ₂ H ₅	H	2	0	0	
2.41	CF ₃	H	2	0	0	
2.42	-OCHF ₂	H	2	0	0	
2.43	CH ₃	H	3	0	0	
2.44	OCH ₃	H	3	0	0	
2.45	Cl	H	3	0	0	
2.46	-N(CH ₃) ₂	H	3	0	0	
2.47	C ₂ H ₅	H	3	0	0	
2.48	CF ₃	H	3	0	0	
2.49	-OCHF ₂	H	3	0	0	
2.50	CH ₃	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.51	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.52	Cl	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.53	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.54	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.55	CF ₃	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.56	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	S	0	
2.57	CH ₃	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.58	OCH ₃	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.59	Cl	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.60	-N(CH ₃) ₂	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.61	C ₂ H ₅	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.62	CF ₃	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.63	-OCHF ₂	4-COOCH ₃	3	S	0	
2.64	CH ₃	3-COOCH ₃	2	S	0	
2.65	OCH ₃	3-COOCH ₃	2	S	0	
2.66	Cl	3-COOCH ₃	2	S	0	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.67	-N(CH ₃) ₂	3-COOCH ₃	2	S	0	
2.68	C ₂ H ₅	3-COOCH ₃	2	S	0	
2.69	CF ₃	3-COOCH ₃	2	S	0	
2.70	-OCHF ₂	3-COOCH ₃	2	S	0	
2.71	CH ₃	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.72	OCH ₃	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.73	Cl	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.74	-N(CH ₃) ₂	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.75	C ₂ H ₅	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.76	CF ₃	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.77	-OCHF ₂	3-COOCH ₃	2	0	S	
2.78	CH ₃	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.79	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.80	Cl	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.81	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.82	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.83	CF ₃	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.84	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	0	S	
2.85	CH ₃	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.86	OCH ₃	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.87	Cl	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.88	-N(CH ₃) ₂	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.89	C ₂ H ₅	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.90	CF ₃	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.91	-OCHF ₂	4-COOCH ₃	3	0	S	
2.92	CH ₃	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.93	OCH ₃	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.94	Cl	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.95	-N(CH ₃) ₂	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.96	C ₂ H ₅	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.97	CF ₃	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.98	-OCHF ₂	2-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.99	CH ₃	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.100	OCH ₃	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.101	Cl	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.102	-N(CH ₃) ₂	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.103	C ₂ H ₅	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.104	CF ₃	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.105	-OCHF ₂	3-SO ₂ -CH ₃	2	0	0	
2.106	CH ₃	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.107	OCH ₃	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.108	Cl	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.109	-N(CH ₃) ₂	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.110	C ₂ H ₅	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.111	CF ₃	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.112	-OCHF ₂	4-SO ₂ -CH ₃	3	0	0	
2.113	CH ₃	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.114	OCH ₃	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.115	Cl	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.116	-N(CH ₃) ₂	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.117	C ₂ H ₅	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.118	CF ₃	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.119	-OCHF ₂	2-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.120	CH ₃	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.121	OCH ₃	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.122	Cl	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.123	-N(CH ₃) ₂	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.124	C ₂ H ₅	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	

0097122

- 28 -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.125	CF ₃	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.126	-OCHF ₂	4-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.127	CH ₃	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.128	OCH ₃	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.129	Cl	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.130	-N(CH ₃) ₂	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.131	C ₂ H ₅	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.132	CF ₃	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.133	-OCHF ₂	3-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.134	CH ₃	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.135	OCH ₃	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.136	Cl	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.137	-N(CH ₃) ₂	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.138	C ₂ H ₅	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.139	CF ₃	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.140	-OCHF ₂	2-CO-CH ₃	3	0	0	
2.141	CH ₃	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.142	OCH ₃	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.143	Cl	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.144	-N(CH ₃) ₂	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.145	C ₂ H ₅	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.146	CF ₃	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.147	-OCHF ₂	2-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.148	CH ₃	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	182-186
2.149	OCH ₃	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.150	Cl	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.151	-N(CH ₃) ₂	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.152	C ₂ H ₅	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	

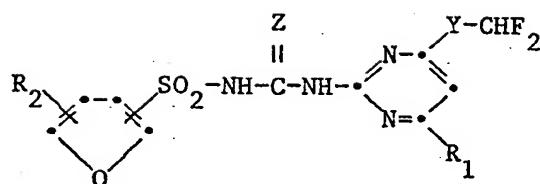
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.153	CF ₃	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.154	-OCHF ₂	2-CO-OCH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.155	CH ₃	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.156	OCH ₃	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.157	Cl	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.158	-N(CH ₃) ₂	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.159	C ₂ H ₅	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.160	CF ₃	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.161	-OCHF ₂	3-COOCH ₃	2	0	0	
2.162	CH ₃	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.163	OCH ₃	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.164	Cl	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.165	-N(CH ₃) ₂	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.166	C ₂ H ₅	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.167	CF ₃	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.168	-OCHF ₂	3-COOC ₂ H ₅	2	0	0	
2.169	CH ₃	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.170	OCH ₃	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.171	Cl	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.172	-N(CH ₃) ₂	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.173	C ₂ H ₅	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.174	CF ₃	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.175	-OCHF ₂	3-CO-OCH(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.176	CH ₃	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.177	OCH ₃	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.178	Cl	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.179	-N(CH ₃) ₂	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.180	C ₂ H ₅	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
2.181	CF ₃	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.182	-OCHF ₂	3-CO-N(CH ₃) ₂	2	0	0	
2.183	CH ₃	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.184	OCH ₃	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.185	Cl	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.186	-N(CH ₃) ₂	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.187	C ₂ H ₅	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.188	CF ₃	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.189	-OCHF ₂	2-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.190	CH ₃	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.191	OCH ₃	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.192	Cl	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.193	-N(CH ₃) ₂	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.194	C ₂ H ₅	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.195	CF ₃	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.196	-OCHF ₂	4-CO-N(CH ₃) ₂	3	0	0	
2.197	CH ₃	2-NO ₂	3	0	0	
2.198	OCH ₃	2-NO ₂	3	0	0	
2.199	OCHF ₂	2-NO ₂	3	0	0	
2.200	CH ₃	3-NO ₂	2	0	0	
2.201	OCH ₃	3-NO ₂	2	0	0	
2.202	OCHF ₂	3-NO ₂	2	0	0	
2.203	CH ₃	3-NO ₂	4	0	0	
2.204	OCH ₃	3-NO ₂	4	0	0	
2.205	OCHF ₂	3-NO ₂	4	0	0	
2.206	CH ₃	4-COO-CH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.207	OCH ₃	4-COO-CH ₂ -C≡CH	3	0	0	
2.208	OCH ₃	4-COO-CH ₂ -CH=CH ₂	3	0	0	
2.209	CH ₃	4-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	
2.210	OCH ₃	4-COO-C ₂ H ₅	3	0	0	

Tabelle 3:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
3.1	CH ₃	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.2	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.3	Cl	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.4	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.5	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.6	CF ₃	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.7	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	0	0	
3.8	CH ₃	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.9	OCH ₃	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.10	Cl	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.11	-N(CH ₃) ₂	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.12	C ₂ H ₅	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.13	CF ₃	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.14	-OCHF ₂	3-COOCH ₃	2	0	0	
3.15	CH ₃	4-COOCH ₃	3	0	0	
3.16	OCH ₃	4-COOCH ₃	3	0	0	
3.17	Cl	4-COOCH ₃	3	0	0	
3.18	-N(CH ₃) ₂	4-COOCH ₃	3	0	0	
3.19	C ₂ H ₅	4-COOCH ₃	3	0	0	
3.20	CF ₃	4-COOCH ₃	3	0	0	
3.21	-OCHF ₂	4-COOCH ₃	3	0	0	

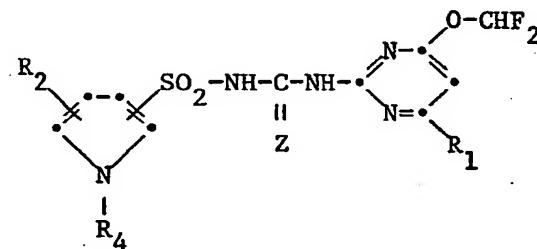
0097122

- 32 -

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	Z	Y	Smp. [°C]
3.22	CH ₃	2-COOCH ₃	3	S	0	
3.23	OCH ₃	2-COOCH ₃	3	S	0	
3.24	Cl	2-COOCH ₃	3	S	0	
3.25	-N(CH ₃) ₂	2-COOCH ₃	3	S	0	
3.26	C ₂ H ₅	2-COOCH ₃	3	S	0	
3.27	CF ₃	2-COOCH ₃	3	S	0	
3.28	-OCHF ₂	2-COOCH ₃	3	S	0	

Tabelle 4:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₄	Z	Smp. [°C]
4.1	CH ₃	H	2	H	0	189
4.2	OCH ₃	H	2	H	0	
4.3	Cl	H	2	H	0	
4.4	-N(CH ₃) ₂	H	2	H	0	
4.5	C ₂ H ₅	H	2	H	0	
4.6	CF ₃	H	2	H	0	
4.7	OCHF ₂	H	2	H	0	
4.8	CH ₃	H	3	H	0	173-174
4.9	OCH ₃	H	3	H	0	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₄	Z	Smp. [°C]
4.10	Cl	H	3	H	0	
4.11	-N(CH ₃) ₂	H	3	H	0	
4.12	C ₂ H ₅	H	3	H	0	
4.13	CF ₃	H	3	H	0	
4.14	-OCHF ₂	H	3	H	0	
4.15	CH ₃	H	3	CH ₃	0	
4.16	OCH ₃	H	3	CH ₃	0	
4.17	Cl	H	3	CH ₃	0	
4.18	-N(CH ₃) ₂	H	3	CH ₃	0	
4.19	C ₂ H ₅	H	3	CH ₃	0	
4.20	CF ₃	H	3	CH ₃	0	
4.21	-OCHF ₂	H	3	CH ₃	0	
4.22	CH ₃	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.23	OCH ₃	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.24	Cl	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.25	-N(CH ₃) ₂	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.26	C ₂ H ₅	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.27	CF ₃	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.28	-OCHF ₂	H	2	-(CH ₂) ₂ -CN	0	
4.29	CH ₃	H	2	CH ₃	0	
4.30	OCH ₃	H	2	CH ₃	0	
4.31	Cl	H	2	CH ₃	0	
4.32	N(CH ₃) ₂	H	2	CH ₃	0	
4.33	CH ₂ CH ₃	H	2	CH ₃	0	
4.34	CF ₃	H	2	CH ₃	0	
4.35	OCHF ₂	H	2	CH ₃	0	
4.36	CH ₃	H	3	CH ₃	0	
4.37	OCH ₃	H	3	CH ₃	0	
4.38	Cl	H	3	CH ₃	0	

0097122

- 34 -

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	Stellung der Sulfonylgruppe	R ₄	Z	Smp. [°C]
4.39	N(CH ₃) ₂	H	3	CH ₃	0	
4.40	CH ₂ CH ₃	H	3	CH ₃	0	
4.41	CF ₃	H	3	CH ₃	0	
4.42	OCHF ₂	H	3	CH ₃	0	
4.43	CH ₃	H	3	CH ₃	S	
4.44	OCH ₃	H	3	CH ₃	S	
4.45	Cl	H	3	CH ₃	S	
4.46	N(CH ₃) ₂	H	3	CH ₃	S	
4.47	CH ₂ CH ₃	H	3	CH ₃	S	
4.48	CF ₃	H	3	CH ₃	S	
4.49	OCHF ₂	H	3	CH ₃	S	
4.50	CH ₃	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	
4.51	OCH ₃	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	
4.52	Cl	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	
4.53	N(CH ₃) ₂	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	
4.54	CH ₂ CH ₃	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	
4.55	CF ₃	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	
4.56	OCHF ₂	3-COOCH ₃	2	CH ₃	0	

FormulierungsbeispieleBeispiel 5: Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I
(% = Gewichtsprozent)a) Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff	20%	60%	0,5%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	5%
Na-Laurylsulfat	3%	-	-
Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	-	6%	6%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2%	2%
Hochdisperse Kieselsäure	5%	27%	27%
Kaolin	67%	-	-
Natriumchlorid	-	-	59,5%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

b) Emulsions-Konzentrat

	a)	b)
Wirkstoff	10%	1%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3%	3%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%	3%
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4%	4%
Cyclohexanon	30%	10%
Xylolgemisch	50%	79%

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

- 36 -

c) <u>Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff	0,1%	1%
Talkum	99,9%	-
Kaolin	-	99%

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

d) <u>Extruder-Granulat</u>	a)	b)
Wirkstoff	10%	1%
Na-Ligninsulfonat	2%	2%
Carboxymethylcellulose	1%	1%
Kaolin	87%	96%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

e) <u>Umhüllungs-Granulat</u>	
Wirkstoff	3%
Polyäthylenglykol (MG 200)	3%
Kaolin	94%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

f) <u>Suspensions-Konzentrat</u>	a)	b)
Wirkstoff	40%	5%
Aethylenglykol	10%	10%
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6%	1%
Na-Ligninsulfonat	10%	5%
Carboxymethylcellulose	1%	1%

37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2%	0,2%
Silikonöl in Form einer 75%igen		
wässrigen Emulsion	0,8%	0,8%
Wasser	32%	77%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

g) Salzlösung

Wirkstoff	5%
Isopropylamin	1%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (78 Mol Ae0)	3%
Wasser	91%

Biologische Beispiele

Beispiel 6: Herbizidwirkung vor dem Auflaufen der Pflanzen

a) Kunststofftöpfe werden mit expandiertem Vermiculit (Dichte: 0,135 g/cm³, Wasserabsorptionsvermögen: 0,565 l/l) gefüllt. Nach dem Sättigen des nicht adsorptiven Vermiculits mit einer wässrigen Wirkstoffemulsion in deionisiertem Wasser, die die Wirkstoffe in einer Konzentration von 70,8 ppm enthält, werden Samen der folgenden Pflanzen auf die Oberfläche gesät: *Nasturium officinalis*, *Agrostis tenuis*, *Stellaria media* und *Digitaria sanguinalis*. Die Versuchsgefässe werden anschliessend in einer Klimakammer bei 20°C, einer Beleuchtung von ca. 20 kLux und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% gehalten. Während der Keimphase von 4 bis 5 Tagen werden die Töpfe zur Erhöhung der örtlichen Luftfeuchtigkeit mit lichtdurchlässigem Material abgedeckt und mit deionisiertem Wasser gegossen. Nach dem 5. Tag wird dem Gieswasser 0,5 % eines handelsüblichen Flüssigdüngers (® Greenzit) zugesetzt. 12 Tage nach der Aussaat wird der Versuch ausgewertet und die Wirkung auf die Versuchspflanzen nach dem folgenden Massstab

0097122

- 38 -

bewertet:

- 1: Pflanze nicht gekeimt oder total abgestorben
- 2-3: sehr starke Wirkung
- 4-6: mittlere Wirkung
- 7-8: schwache Wirkung
- 9: keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle).

pre-emergente Wirkung:

Konzentration der Wirkstoffemulsion: 70,8 ppm

Testpflanze	Nasturtium	Stellaria	Agrostis	Digitaria
Wirkstoff Nr.				
1.15	1	1	1	1
1.29	2	3	2	3
1.50	1	2	1	1
1.86	2	6	2	2
2.1	1	1	1	1
2.2	1	1	1	1
2.3	2	4	2	3
2.4	1	4	1	3
2.7	1	3	1	6
2.8	1	2	1	2
2.9	1	2	1	2
2.11	1	2	1	2
2.14	1	2	1	3

0097122

- 39 -

b) Im Gewächshaus werden Pflanzensamen in Blumentöpfe von 12-13 cm Durchmesser gesät. Unmittelbar danach wird die Erdoberfläche mit einer wässrigen Dispersion oder Lösung der Wirkstoffe behandelt. Es werden Konzentrationen von 125 und 30 g Wirkstoffmengen pro Hektar angewendet. Die Töpfe werden dann im Gewächshaus bei einer Temperatur von 22-25°C und 50-70 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach 3 Wochen wird der Versuch ausgewertet. Die Wirkung auf die Versuchspflanzen nach dem oben angegebenen Massstab bewertet.

0097122

- 40 -

preemergent Wirkung

Wirkung	Aufwandmenge gAs/ha	Verb. Nr. 2.2		Verb. Nr. 2.8		Verb. Nr. 2.9		Verb. Nr. 2.14	
		125	30	125	30	125	30	125	30
Testpflanze									
Gerste	8	9	2	4	2	6	7	9	
Weizen	6	8	3	4	3	7	8	9	
Mais	6	8	7	8	8	9	9	9	
Reis trocken	3	6	1	1	1	2	6	7	
Alopecurus myos.	5	6	2	3	1	2	2	4	
Echinochloa c.g.	8	9	3	4	4	7	9	9	
Rottboellia ex.	8	9	6	7	5	7	6	9	
Cyperus escul.	4	8	1	4	1	2	3	9	
Soja	8	8	8	9	5	7	7	9	
Baumwolle	4	7	4	5	3	5	9	9	
Zuckerrübe	2	2	2	3	1	1	2	4	
Abutilon	2	4	5	6	2	4	7	7	
Xanthium Sp.	7	9	4	5	3	4	6	9	
Amaranthus ret.	3	3	2	3	2	2	2	2	
Chenopodium Sp.	4	6	5	6	2	2	3	9	
Solanum nigrum	5	8	3	4	2	3	3	9	
Ipomoea	4	9	6	8	4	6	3	9	
Sinapis	2	3	3	4	1	1	3	9	
Stellaria	3	4	3	4	2	2	2	2	
Chrysanth. leuc.	2	3	2	2	1	1	2	9	
Galium aparine	3	5	3	3	1	2	2	5	
Viola tricolor	2	2	3	3	1	2	3	9	
Veronica Sp.	1	2	1	1	1	1	2	2	

Beispiel 7: Nachweis der Herbizidwirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (Kontaktwirkung)

Eine Anzahl Unkräuter und Kulturpflanzen, sowohl monocotyle wie dicotyle, wurden nach dem Auflaufen, im 4- bis 6-Blattstadium mit einer wässrigen Wirkstoffdispersion in Dosierungen von 125 und 30 g AS/ha gespritzt und dann bei 24° bis 26°C und 45-60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. 15 Tage nach der Behandlung wird der Versuch ausgewertet und nach dem gleichen Massstab wie im pre-emergenten Versuch bewertet.

postemergente Wirkung

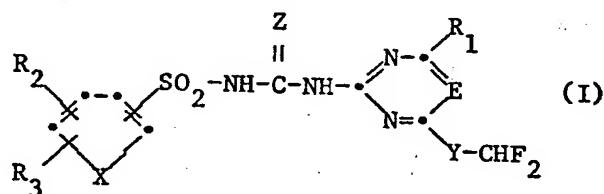
Wirkung	Verb. Nr. 2.2		Verb. Nr. 2.9	
	125	30	125	30
Aufwandmenge g AS/ha				
Testpflanze				
Weizen	8	9	7	8
Mais	8	9	8	9
Reis trocken	8	9	5	7
Alopecurus myos.	6	7	4	7
Echinochloa c.g.	8	9	6	7
Cyperus escul.	4	6	3	4
Soja	6	7	5	7
Baumwolle	5	6	8	8
Zuckerrübe	2	2	2	2
Abutilon	3	4	2	3
Xanthium Sp.	2	2	2	2
Chenopodium Sp.	5	6	3	5
Ipomoea	4	7	4	5
Sinapis	2	2	3	3
Galium aparine	4	5	4	6
Viola tricolor	2	3	2	4

Beispiel 8: Nachweis der Wuchshemmung bei tropischen Bodendeckern-Leguminosen (cover crops).

Die Versuchspflanzen (*centrosema plumieri* und *centrosema pubescens*) werden bis zum ausgewachsenen Stadium herangezogen und bis auf eine Höhe von 60 cm zurückgeschnitten. Nach 7 Tagen wird der Wirkstoff als wässrige Emulsion gespritzt. Die Versuchspflanzen werden bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit und 6000 lux Kunstlicht, pro Tag 14 Stunden, bei Temperaturen von 27° bei Tag und 21°C bei Nach gehalten. 4 Wochen nach der Applikation wird der Versuch ausgewertet. Es werden dabei der Neuzuwachs im Vergleich zur Kontrolle abgeschätzt und gewogen und die Phytotoxizität bewertet. In diesem Versuch zeigen die mit den Wirkstoffen der Formel I behandelten Pflanzen eine deutliche Reduktion des Neuzuwachs (weniger als 20% des Neuzuwachs bei unbehandelten Kontrollpflanzen) ohne dass dabei die Versuchspflanzen geschädigt werden.

Patentansprüche: (für alle benannten Länder ausser Oesterreich)

1. N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe der allgemeinen Formel I



workin

X Sauerstoff, Schwefel, -N- oder -S=N-

$$R_4 \quad R_5$$

Y Sauerstoff oder Schwefel.

Z Sauerstoff oder Schefel

E Stickstoff oder $-\text{CH}_2-$.

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogen-alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, C₁-C₄-Alkylthio, -NR₆R₇ oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,

R_2 Wasserstoff, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Halogenalkyl,
 Halogen, Nitro, C_1-C_3 -Alkoxy, $-C-R_8$, $-SO_2-NR_6R_7$, $-SO_n-C_1-C_3-$
 Alkyl oder $-CO-R_9$, $\underset{||}{R}$

R_3 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, Methoxy, Nitro oder Tri-fluormethyl,

R_4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy, $-CO-NR_6R_7$ oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Halogenatome substituiertes $-CO-C_1-C_4$ -Alkyl,

R_5 Wasserstoff, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,
 $-SO_n-C_1-C_3-Alkyl$, $-CO-C_1-C_4-Alkoxy$ oder $C_1-C_3-Alkoxy$,

R₆ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder Aethoxy,

R₇ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl oder R₆ und R₇ zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden, Heterocyclus,

R₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkylalkyl oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,

R₉ C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Cyanoalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinylthio, C₅-C₆-Cycloalkoxy, C₄-C₇-Cycloalkylalkoxy, -NR₆R₇ oder Alkoxyalkyl mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen

W Sauerstoff oder =N-O-R₁₀, worin R₁₀ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl steht, und

n eine Zahl von Null bis zwei bedeuten, sowie die Salze dieser Verbindungen.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z Sauerstoff bedeutet.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y Sauerstoff bedeutet.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für Schwefel, -NR₄- oder -CR₅=N- steht.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E für die Methinbrücke -CH= steht.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ für Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl steht.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 Wasserstoff bedeutet.

8. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet.

9. Verbindungen gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-SO_2-CH_3$, NO_2 , $-COOCH_2-CH_2-OCH_3$, $-COOCH_2-CH=CH_2$, $-COOCH_2-C\equiv CH$, $-SO_2-N(CH_3)_2$ oder $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy steht.

10. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, SO_2-CH_3 , NO_2 , $-COOCH_2-CH_2-OCH_3$, $-COOCH_2-CH=CH_2$, $-COOCH_2-C\equiv CH$, $-SO_2-N(CH_3)_2$ oder $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

11. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für ein Schwefelatom steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-SO_2-CH_3$, NO_2 , $-COOCH_2-CH=CH_2$, $-COOCH_2-CH_2-OCH_3$, $-COOCH_2-C\equiv CH$, $-SO_2-N(CH_3)_2$ oder $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

12. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für Schwefel oder $-CH=N-$ steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Aethoxy, Fluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Chlor, Nitro,

$-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ oder $-\text{CO}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

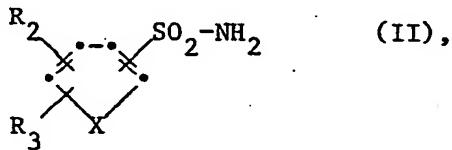
13. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für $-\text{CR}_5=\text{N}-$ steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CO}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

14. $\text{N}-(2\text{-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl})-\text{N}'-(4\text{-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl})$ -harnstoff gemäss Anspruch 1.

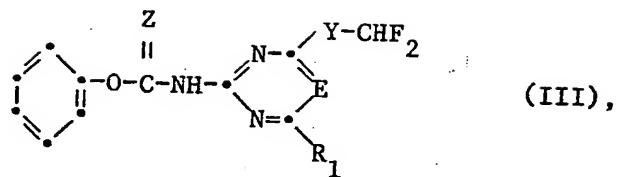
15. $\text{N}-(4\text{-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl})-\text{N}'-(4\text{-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl})$ -harnstoff gemäss Anspruch 1.

16. $\text{N}-(2\text{-Chlor-3-pyridinylsulfonyl})-\text{N}'-(4\text{-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl})$ -harnstoff gemäss Anspruch 1.

17. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder
a) ein Heterocyclosulfonamid der Formel II

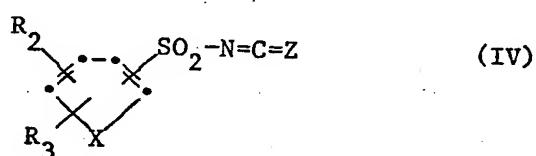


worin R_2 , R_3 und X die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl oder -triazinylcarbamat der Formel III

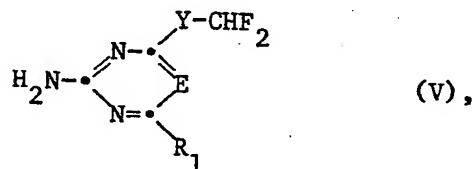


worin E, R_1 , Y und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, oder

b) ein Heterocyclosulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV

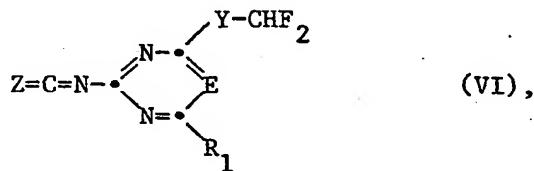


worin R_2 , R_3 , X und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Aminopyrimidin oder -triazin der Formel V



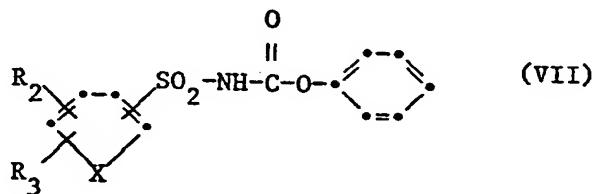
worin E, R_1 und Y die unter Formel I gegebene Bedeutung haben oder

c) ein Heterocyclosulfonamid der oben angegebenen Formel II gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel VI



worin E, R₁, Y und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben oder

d) ein N-Heterocyclosulfonylcarbamat der Formel VII



worin R₂, R₃ und X die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, mit einem Aminopyrimidin oder -triazin der oben angegebenen Formel V umsetzt und gegebenenfalls in die Salze überführt indem man einen Sulfonylharnstoff der Formel I mit einem Amin, einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid oder einer quaternären Ammoniumbase umsetzt.

18. Ein herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zusatzstoffen als Wirkstoff mindestens einen N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- oder triazinylharnstoff der Formel I, Anspruch 1, enthält.

19. Die Verwendung der N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und triazinylharnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

20. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

21. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, oder sie enthaltender Mittel, gemäss Anspruch 19, zur selektiven pre- oder postemergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen.

0097122

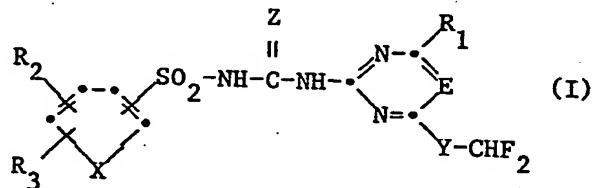
- 49 -

22. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 20 zur Unterdrückung des Pflanzenwachstums über das 2-Blattstadium hinaus, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe preemergent angewendet werden.
23. Die Verwendung gemäss Anspruch 21 zur Bekämpfung von Unkräutern in Soja-Kulturen.
24. N-(4-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff gemäss Anspruch 1.

FO 7.5 CW/bg*

Patentansprüche (Oesterreich)

1. Ein herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zuschlagsstoffen als Wirkstoff mindestens einen N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- oder triazinylharnstoff der Formel



oder ein Salz dieser Verbindungen enthält, worin

X . Sauerstoff, Schwefel, -N- oder -C=N-

$$R_4 \qquad \qquad R_5$$

Sauerstoff oder Schwefel,

Z Sauerstoff oder Schefel,
 E Stickstoff oder -CH=,
 R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, C₁-C₄-Alkylthio, -NR₆R₇ oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen.

R_2 Wasserstoff, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Halogenalkyl,
 Halogen, Nitro, C_1-C_3 -Alkoxy, $-C-R_8$, $-SO_2-NR_6R_7$, $-SO_n-C_1-C_3-$
 Alkyl oder $-CO-R_9$, $\underset{||}{}$, $\underset{||}{}$

R_3 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_3 -Alkyl, Methoxy, Nitro oder Tri-fluormethyl,

R_4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy, $-CO-NR_6R_7$ oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Halogenatome substituiertes $-CO-C_1-C_4$ -Alkyl,

R_5 Wasserstoff, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,
 $-SO_n-C_1-C_3-Alkyl$, $-CO-C_1-C_4-Alkoxy$ oder $C_1-C_3-Alkoxy$,

R₆ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder Aethoxy,

R₇ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl oder

R₆ und R₇ zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden, Heterocycclus,

R₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkylalkyl oder Alkoxyalkyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,

R₉ C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Cyanoalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinylthio, C₅-C₆-Cycloalkoxy, C₄-C₇-Cycloalkylalkoxy, -NR₆R₇ oder Alkoxyalkyl mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen

W Sauerstoff oder =N-O-R₁₀, worin R₁₀ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl steht, und

n eine Zahl von Null bis zwei bedeuten.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z Sauerstoff bedeutet.

3. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y Sauerstoff bedeutet.

4. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für Schwefel, -NR₄- oder -CR₅=N- steht.

5. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E für die Methinbrücke -CH= steht.

6. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ für Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl steht.

7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 Wasserstoff bedeutet.

8. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet.

9. Mittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-SO_2-CH_3$, NO_2 , $-COOCH_2-CH_2-OCH_3$, $-COOCH_2-CH=CH_2$, $-COOCH_2-C\equiv CH$, $-SO_2-N(CH_3)_2$ oder $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy steht.

10. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, SO_2-CH_3 , NO_2 , $-COOCH_2-CH_2-OCH_3$, $-COOCH_2-CH=CH_2$, $-COOCH_2-C\equiv CH$, $-SO_2-N(CH_3)_2$ oder $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

11. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für ein Schwefelatom steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-SO_2-CH_3$, NO_2 , $-COOCH_2-CH=CH_2$, $-COOCH_2-CH_2-OCH_3$, $-COOCH_2-C\equiv CH$, $-SO_2-N(CH_3)_2$ oder $-CO-C_1-C_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

12. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für Schwefel oder $-CH=N-$ steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Aethoxy, Fluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Chlor, Nitro,

$-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ oder $-\text{CO}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

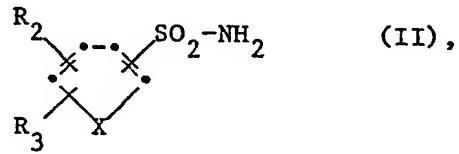
13. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für $-\text{CR}_5=\text{N}-$ steht, Y und Z Sauerstoff, E die Methinbrücke, R_1 Chlor, Dimethylamino, Trifluormethyl, Fluormethyl, Methoxy, Aethoxy, Difluormethoxy, Methyl oder Aethyl bedeuten, R_2 sich in Nachbarstellung zur Sulfonylgruppe befindet und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C_1-C_3 -Alkoxy, Acetyl, $-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, $-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CO}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy steht und R_3 Wasserstoff bedeutet.

14. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff $\text{N}-(2-(\text{Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl})-\text{N}'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff$ enthält.

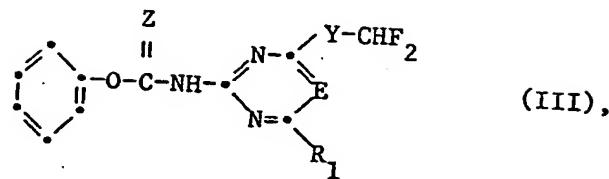
15. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff $\text{N}-(4-\text{Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl})-\text{N}'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff$ enthält.

16. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff $\text{N}-(2-\text{Chlor-3-pyridinylsulfonyl})-\text{N}'-(4-difluormethoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff$ enthält.

17. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder
a) ein Heterocyclosulfonamid der Formel II

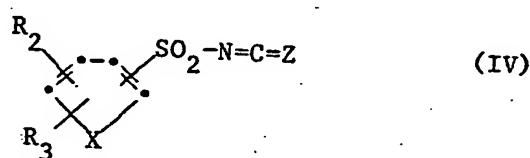


worin R_2 , R_3 und X die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl oder -triazinylcarbamat der Formel III

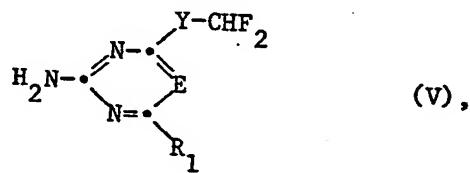


worin E, R₁, Y und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, oder

b) ein Heterocyclosulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV

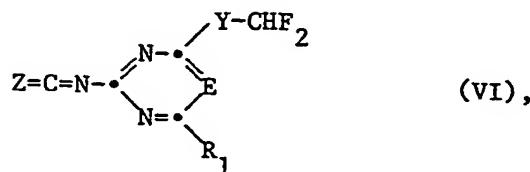


worin R₂, R₃, X und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Aminopyrimidin oder -triazin der Formel V



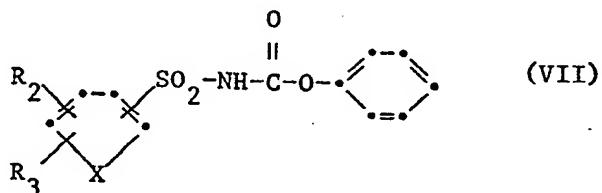
worin E, R₁ und Y die unter Formel I gegebene Bedeutung haben oder

c) ein Heterocyclosulfonamid der oben angegebenen Formel II gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel VI



worin E, R₁, Y und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben oder

d) ein N-Heterocyclosulfonylcarbamat der Formel VII



worin R₂, R₃ und X die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, mit einem Aminopyrimidin oder -triazin der oben angegebenen Formel V umsetzt und gegebenenfalls in die Salze überführt indem man einen Sulfonylharnstoff der Formel I mit einem Amin, einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid oder einer quaternären Ammoniumbase umsetzt.

18. Die Verwendung der N-Heterocyclosulfonyl-N'-pyrimidinyl- und

triazinylharnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

19. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

20. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, oder sie enthaltender Mittel, gemäss Anspruch 18, zur selektiven pre- oder postemergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen.

21. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 19 zur Unterdrückung des Pflanzenwachstums über das 2-Blattstadium hinaus, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe preemergent angewendet werden.

22. Die Verwendung gemäss Anspruch 20 zur Bekämpfung von Unkräutern in Soja-Kulturen.

0097122

- 56 -

23. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff N-(4-Methoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl)-N'-(4-difluormethoxy-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff enthält.

THIS PAGE BLANK (USPTO)